

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 61/08

B 01 j, 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

12 o, 25

12 g, 1/01

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 212 369

⑪

Aktenzeichen: P 22 12 369.9

⑫

Anmeldetag: 15. März 1972

⑬

Offenlegungstag: 20. September 1973

Ausstellungspriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑱

Bezeichnung: Cyclohexanhexacarbonsäure

⑲

Zusatz zu: —

⑳

Ausscheidung aus: —

㉑

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG. —

㉒

Als Erfinder benannt. Nohe, Heinz, Dr., 6701 Meckenheim

DT 2212369

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG

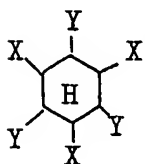
Unser Zeichen: O.Z. 29 054 Hee/AR

6700 Ludwigshafen; 14. 3. 1972

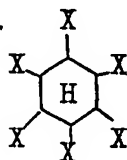
Cyclohexanhexacarbonsäure

Diese Erfindung betrifft eine neue Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure, ihre Herstellung und Verwendung als Komplexbildner.

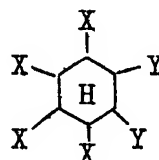
Von der Cyclohexanhexacarbonsäure sind bisher die drei mit den folgenden Formeln bezeichneten Isomeren bekannt:



A



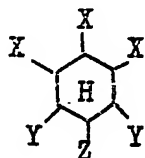
B



C

In diesen Formeln bedeutet X eine Carboxylgruppe in äquatorialer Stellung und Y eine Carboxylgruppe in axialer Stellung. Die all-cis Cyclohexanhexacarbonsäure A entsteht bei der Oxidation von Bicyclo[2,2,2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäure oder deren Dianhydrid nach dem aus der deutschen Patentschrift 1 618 162 bekannten Verfahren. Die Säure B entsteht aus der Säure A durch Erhitzen mit Salzsäure, während sich die Säure C bei Hydrolyse des Trianhydrids der Säure A bildet.

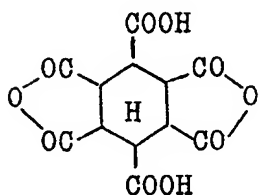
Es wurde nun gefunden, daß die neue Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel



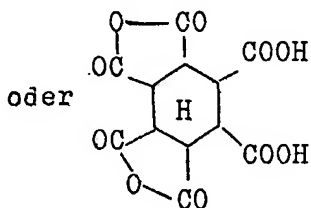
I,

in der X eine Carboxylgruppe in äquatorialer Stellung, Y eine Carboxylgruppe in axialer Stellung und Z eine Carboxylgruppe in axialer oder äquatorialer Stellung bedeuten, besonders gute komplexbildende Eigenschaften aufweist und im Komplexbildungsvermögen die bekannten Isomeren erheblich übertrifft.

Man stellt die neue Cyclohexanhexacarbonsäure z.B. dadurch her, daß man eine Cyclohexanhexacarbonsäure bei Temperaturen zwischen 80 und 300°C zum Dianhydrid der Formel



II



III

entwässert und das Dianhydrid hydrolysiert.

Zur Entwässerung der Cyclohexanhexacarbonsäure erhitzt man die Säuren, die man z.B. nach dem Verfahren des deutschen Patents 1 618 162 erhält, so lange, bis 2 Mol Wasser abgespalten sind. Dabei werden Temperaturen zwischen 120 und 270°C bevorzugt.

Man erhitzt die Säuren z.B. als Feststoff auf Blechen oder unter Bewegung in einem Drehrohr- oder Wirbelofen. Man kann die Säuren aber auch in einem flüssigen Medium suspendieren oder lösen und das Wasser auskreisen. Als flüssiges Medium sind organische Lösungsmittel geeignet, die man üblicherweise zum Auskreisen von Wasser verwendet, wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Decalin, Tetralin und  $\alpha$ -Methylnaphthalin. Man wählt bevorzugt die ein- bis fünffache Gewichtsmenge Lösungsmittel, bezogen auf die Säure.

Vorzugsweise erhitzt man unter vermindertem Druck, wie bei Drucken von 5 bis 760 Torr, die Säure auch während des Erhitzens in einem durch das Gefäß zugeführt werden. Die Entwässerungsdauer liegt normalerweise zwischen 15 Minuten und 20 Stunden.

Je nach den Bedingungen bei der Entwässerung entstehen die neuen Dianhydride I, II, III bzw. deren Gemische. Oberhalb 200°C bevorzugt I, während unterhalb 200°C bevorzugt II entsteht. III bzw. I+II entstehen bei Temperaturen von über 210 bis 220°C in II umgewandelt werden.

Zur Hydrolyse wird das Dianhydrid z.B. in Wasser auf Temperaturen von 80 bis 100°C erhitzt. Zweckmäßigerweise erhitzt man mit einem Überschuß an Wasser unter Rückfluß. Die Hydrolysedauer beträgt etwa 15 Minuten bis 5 Stunden. Man kann auch in Gegenwart von Alkalien, wie von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Calciumhydroxid oder der Alkaliform von sauren Ionenaustauschern hydrolisieren. So erhält man die neue Säure beispielsweise als Natriumsalz, wenn man die Hydrolyse in Gegenwart von Natriumhydroxid vornimmt. Durch Zugabe der berechneten Menge an Natriumhydroxid kann man das Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexa-Natriumsalz der Cyclohexanhexacarbonsäure herstellen. Gewünschtenfalls kann man diese Salze aber auch aus der Säure auf analogem Wege herstellen. Man kann die Salze auch durch Zugabe von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, ausfällen.

Führt man die Entwässerung der Säure in Suspension durch, so kann man die Hydrolyse auch ohne Isolierung des Anhydrids vornehmen. Man arbeitet dann z.B. dadurch auf, daß man die wässrige Phase nach Abtrennen der nichtwässrigen Schicht, welche erneut verwendet werden kann, zur Isolierung der Säure bis zum Trockenen einengt.

Die neue Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel I läßt sich z.B. als Vernetzer für Polykondensationen verwenden. Wegen ihres guten Komplexbildungsvermögens sind die neue Säure bzw. ihre Alkalisalze vor allem als Komplexbildner, z.B. für die Bindung von Calcium- oder Eisenionen geeignet.

#### Beispiel 1

362,5 g all-cis Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel A (mit 4 % Wassergehalt) vom Schmelzpunkt 222 bis 224°C werden in einem Vakuumtrockenschrank bei 180°C und einem Druck von 100 Torr entwässert. Man erhält nach 5 Stunden Entwässerungszeit quantitativ 312 g Dianhydrid der Formel III vom Schmelzpunkt 268 bis 285°C (Zersetzung). Wird die Entwässerung in einem rotierenden Kolben im Ölbad bei 190°C und 500 Torr unter Durchleiten eines schwachen Luftstroms durchgeführt, so ist die Reaktion nach 1 Stunde beendet.

309838/1217

Bei einer Entwässerungstemperatur von  $230^{\circ}\text{C}$  erhält man dagegen nach ca. 3 Stunden das Dianhydrid der Formel II vom Schmelzpunkt  $275$  bis  $283^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung). Die Struktur der Dianhydride wird durch Kernresonanzspektroskopie zugeordnet. Zur Hydrolyse werden  $312$  g Anhydrid mit  $1000$  g Wasser  $1$  Stunde auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Abdestillieren des Wassers und Trocknen erhält man  $375$  g Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel I vom Schmelzpunkt  $156$  bis  $160^{\circ}\text{C}$  mit einem Wassergehalt von  $8\%$ . Gesamtausbeute:  $99\%$  der Theorie. Die Struktur der Verbindung folgt aus dem Kernresonanzspektrum. Die Carboxylgruppe Z steht entweder in der axialen oder in der Äquatorialen Stellung. Eine eindeutige Aussage darüber, welche der beiden Stellungen vorliegt, ist noch nicht möglich.

#### Beispiel 2

$362,5$  g  $96\%$ ige all-cis Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel A werden in einem Rührkolben, der mit einem Wasserabscheider versehen ist, unter Rühren mit  $1000$  g Tetralin erhitzt. Innerhalb von  $1$  Stunde steigt die Temperatur von  $180^{\circ}\text{C}$  auf  $215^{\circ}\text{C}$  an. Im Wasserabscheider werden  $50,5$  g Wasser kondensiert. Die Suspension wird anschließend mit  $1000$  g Wasser versetzt und auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach  $0,5$  Stunden wird abgekühlt. Die zwei Schichten werden getrennt und die wäßrige Schicht zur Trockne eingengt. Man erhält  $371$  g  $92\%$ ige Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel I (+  $8\%$  Wasser) vom Schmelzpunkt  $155$  bis  $159^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute:  $98\%$  der Theorie. Die Struktur der Verbindung ergibt sich aus dem Kernresonanzspektrum.

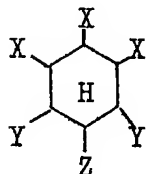
#### Beispiel 3

$362,5$  g all-cis Säure der Formel A werden nach Beispiel 1 entwässert. Anschließend wird das Anhydrid mit  $200$  g Natriumhydroxid (=  $5$  Mol), gelöst in  $600$  g Wasser, versetzt. Man erhitzt  $1$  Stunde auf  $100^{\circ}\text{C}$ . Nach dem Einengen zur Trockne erhält man  $455$  g Pentanatriumsalz der Cyclohexanhexacarbonsäure der Formel I. Ausbeute:  $99,2\%$  der Theorie. Natriumgehalt:  $25,0\%$ .

Je nach der eingesetzten Mol-Menge des Natriumhydroxids erhält man analog das Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Hexanatriumsalz der Cyclohexanhexacarbonsäuren der Formel I.

Patentansprüche

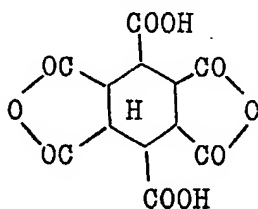
1. Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure der Formel



I,

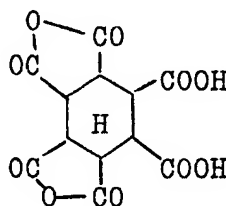
in der X eine Carboxylgruppe in äquatorialer Stellung, Y eine Carboxylgruppe in axialer Stellung und Z eine Carboxylgruppe in axialer oder äquatorialer Stellung bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Cyclohexanhexacarbonsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Cyclohexanhexacarbonsäure bei Temperaturen zwischen 80 und 300°C zum Dianhydrid der Formel



II

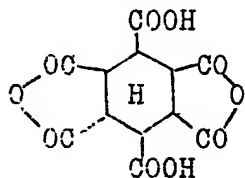
oder



III

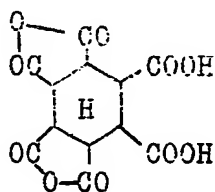
entwässert und das Dianhydrid hydrolysiert.

3. Cyclohexanhexacarbonsäuredianhydrid der Formel



(II)

4. Cyclohexanhexacarbonsäuredianhydrid der Formel



(III)

2212369

- 7 -

O.Z. 29 054

5. Verwendung der Cyclohexanhexacarbonsäure nach Anspruch 1  
oder ihrer Alkalisalze als Komplexbildner.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

*Wfer*

309838/1217



**ABSTRACT FOR DE 2212369 A**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2008 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0000571979

WPI ACC NO: 1973-58425U/

**Cyclohexane hexacarboxylic acid - suitable for use as complex forming agent**

Patent Assignee: BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG (BADI)

Inventor: NOHE H

9 patents, 9 countries

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
DE 2212369	A	00000000	DE 2212369	A	19720315	197340 B
BE 796549	A	00000000				197340 E
NL 197303375	A	00000000				197340 E
FR 2175822	A	00000000				197352 E
JP 49000249	A	19740105				197411 E
US 3862217	A	19750121	US 1973339632	A	19730312	197505 E
GB 1422726	A	19760128				197605 E
CA 987340	A	19760413				197618 E
CH 574894	A	19760430				197623 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 2212369 A 19720315

**Patent Details**

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing	Notes
BE 796549	A	FR				
CA 987340	A	EN				
CH 574894	A	DE				

**Alerting Abstract DE A**

Title cpd. of formula (I) is claimed where X is carboxyl in equatorial posn.; Y is carboxyl is axial posn.; and Z is carboxyl in axial or equatorial posn. Prods. and their alkali salts are used as complex forming agents. I are prepd. by dehydrating a cyclohexanehexacarboxylic acid to give a dianhydride which is then hydrolysed.

**Original Publication Data by Authority**

**Original Abstracts:**

A novel cyclohexane hexacarboxylic acid and its production by dehydration of a known cyclohexane hexacarboxylic acid with the formation of two novel dianhydrides and hydrolysis of the dianhydrides.

Basic Derwent Week: \*197340\*